

PAT-NO: JP02001123293A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001123293 A

TITLE: CHEMICAL CONVERSION LIQUID FOR  
FORMING METAL OXIDE FILM

PUBN-DATE: May 8, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIZUTANI, BUNICHI	N/A
TAKEUCHI, SACHIE	N/A
TAKABA, HIROSHI	N/A
UE, MAKOTO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEMICALS CORP	N/A

APPL-NO: JP11304848

APPL-DATE: October 27, 1999

INT-CL (IPC): C25D011/06, H01L021/768

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion liquid capable of forming an oxide film which is excellent in insulation characteristic and hardly gives rise to hillocks when used for anodic oxidation metals, more particularly aluminum and aluminum alloy, a method for forming the metal oxide film by using the same and metal formed with the oxide film by the method.

SOLUTION: 1. The chemical conversion liquid for forming the metal oxide

film containing the salt of amino acid as solute. 2. The method for forming the metal oxide film including a stage for anodically oxidizing the metal in the chemical conversion liquid described in 1. 3. The metal obtained by forming the oxide film on its surface by the method described in 2.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-123293

(P2001-123293A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 2 5 D 11/06

C 2 5 D 11/06

Z 5 F 0 3 3

H 0 1 L 21/768

H 0 1 L 21/90

L

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-304848

(71)出願人

000005968

(22)出願日

平成11年10月27日(1999.10.27)

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者

水谷 文一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者

竹内 佐千江

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人

100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属酸化物皮膜形成用化成液

(57)【要約】

【課題】 金属、特にアルミニウムやアルミニウム合金の陽極酸化に用いて、絶縁性に優れ且つヒロックが発生しにくい酸化物皮膜を形成することができる化成液、それを用いる金属酸化物皮膜の形成方法及びその方法により酸化物皮膜を形成してなる金属の提供。

【解決手段】 1. 溶質としてアミノ酸の塩を含有してなる金属酸化物皮膜形成用化成液。

2. 1項に記載の化成液中で金属を陽極酸化する工程を含む金属酸化物皮膜の形成方法。

3. 2項に記載の方法により表面に酸化物皮膜を形成してなる金属。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶質としてアミノ酸の塩を含有してなる金属酸化物皮膜形成用化成液。

【請求項2】 アミノ酸がアスパラギン酸又はグルタミン酸である請求項1に記載の化成液。

【請求項3】 化成液の主溶媒が非水溶媒である請求項1に記載の化成液。

【請求項4】 非水溶媒がアルコール性水酸基を有する溶媒である請求項3に記載の化成液。

【請求項5】 アルコール性水酸基を有する溶媒がエチレングリコール又はプロピレングリコールである請求項4に記載の化成液。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の化成液中で金属を陽極酸化する工程を含む金属酸化物皮膜の形成方法。

【請求項7】 前記金属が基板上にパターニングされた金属配線薄膜である請求項6に記載の形成方法。

【請求項8】 前記金属薄膜配線がアルミニウム又はアルミニウム合金のスパッタリングにより得られたものである請求項7に記載の形成方法。

【請求項9】 前記金属薄膜配線が希土類元素を含むアルミニウム合金が基板上にパターニングされた配線である請求項7又は8に記載の形成方法。

【請求項10】 前記希土類元素がSc、Nd及びGdから選択される少なくとも一種の元素である請求項9に記載の形成方法。

【請求項11】 請求項6ないし10のいずれかに記載の方法により表面に酸化物皮膜を形成してなる金属。

【請求項12】 請求項6ないし10のいずれかに記載の方法により表面に酸化物皮膜を形成してなるアルミニウム合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物皮膜形成用化成液、それを用いる金属酸化物皮膜の形成方法及びその方法により酸化物皮膜を形成してなる金属に関する。詳しくは、金属、特にアルミニウム又はアルミニウム合金を陽極酸化して酸化物皮膜を形成するための特定の化成液、それを用いる金属酸化物皮膜の形成方法及びその方法により酸化物皮膜を形成してなる金属に関する。本発明は、特に液晶表示パネルの薄膜半導体(TFT)素子のゲート配線や集積回路の配線の化成処理に有効に利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】金属及び合金は、その特徴的な性質を利用して様々な工業的用途に供されている。特に、アルミニウムやアルミニウム合金等は比抵抗が小さいことから、TFT素子や集積回路の配線に効果的に使用されている。これらの配線は、他の配線や電極との間で短絡しないようにするために表面に絶縁膜を形成しておくこと

が必要とされる。

【0003】アルミニウムやアルミニウム合金等の表面に絶縁膜を形成する方法として、陽極酸化による化成処理法がある。この方法は、アルミニウムやアルミニウム合金等の表面を化成液中で電気化学的に酸化することによって、その表面に酸化物皮膜を形成する方法である。この方法は、基板の不均一性に起因する欠陥を修復する機能を有するため、緻密で平滑な酸化物皮膜を簡単に形成することができる点で優れている。このため化成処理による酸化物皮膜形成法は、TFT素子や集積回路の配線製造工程において有効に利用されている。

【0004】アルミニウムやアルミニウム合金等の酸化物皮膜形成に使用する化成液として、これまでに種々の組成物が提案されている。例えば特開昭61-133662号公報では、1%ホウ酸アンモニウム水溶液又は3%酒石酸水溶液とプロピレングリコールとを1:3で混合した化成液を使用している。また、特開平2-85826号公報では、3%酒石酸水溶液をエチレングリコール又はプロピレングリコールで希釈し、アンモニア水でpHを7程度に調整した化成液を使用している。特開平6-216389号公報では、1%酒石酸アンモニウム水溶液、1%アジピン酸アンモニウム水溶液、1%シュウ酸アンモニウム水溶液又は1%クエン酸アンモニウム水溶液とエチレングリコールとを体積比3:7で混合した化成液を使用している。

【0005】特開平8-50304号公報では、3%酒石酸水溶液、15%酢酸及びエチレングリコールを9:1:10で混合した化成液を使用している。特開平8-286209号公報では、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム及びホウ酸アンモニウムから選択された無機酸アンモニウム塩の水溶液と、酒石酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム及び炭酸アンモニウムから選択された有機酸アンモニウム塩の水溶液を化成液として使用している。

【0006】また、特開平11-229157号公報では、アルコール性水酸基を有する溶媒に無機酸の塩を溶解した化成液を、特開平11-246994号公報では、アルコール性水酸基を有する溶媒に芳香族カルボン酸の塩を溶解した化成液を、WO99/25906号公報では、アルコール性水酸基を有する溶媒に水酸基を有しない炭素数3~5の脂肪族ジカルボン酸の塩を溶解した化成液、また無機オキソ酸の塩及び有機カルボン酸の塩から選択される溶質を非プロトン性有機溶媒を主とする溶媒に溶解した化成液を使用している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の化成液については、これを用いて金属、特にアルミニウムやアルミニウム合金を陽極酸化しても十分な絶縁性を

有する酸化物皮膜を形成することはできない。このため、絶縁破壊を防ぐためには、形成した酸化物皮膜の上に別の絶縁膜を更に形成しなければならない。特にTFET素子の製造に際しては、CVD法によって酸化物皮膜の上に厚いSiN膜を形成して絶縁性を補っている。CVD法は高温で行うことから、このときにアルミニウム含有金属表面に生じているヒロックと呼ばれる針状微小突起が成長してゲート絶縁膜を突き破り表示パネルに欠陥を生じさせるという問題も派生している。

【0008】本発明は、金属、特にアルミニウムやアルミニウム合金の陽極酸化に用いて、絶縁性に優れ、且つヒロックが発生しにくい酸化物皮膜を形成することができるものの化成液、それを用いる高スループットで絶縁性が良好な金属酸化物皮膜を形成する方法及びその方法によりヒロック発生が抑制された高絶縁性酸化物皮膜を有する金属を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討を進めた結果、溶質としてアミノ酸の塩を含有してなる化成液を用いて金属の陽極酸化を行うことにより、極めて良好な性質を有する酸化物皮膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の要旨は、

1. 溶質としてアミノ酸の塩を含有してなる金属酸化物皮膜形成用化成液
2. 1項に記載の化成液中で金属を陽極酸化する工程を含む金属酸化物皮膜の形成方法
3. 2項に記載の方法により表面に酸化物皮膜を形成してなる金属、にある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。(金属酸化物皮膜形成用化成液)本発明の化成液は、溶質としてアミノ酸の塩を含有してなることを特徴とする。本発明の化成液に用いられるアミノ酸については、一分子中にアミノ基とカルボキシル基とを有する化合物であれば、特に限定されるものではなく、その型は、L型、D型、DL型のいずれでもよく、また、天然のものでも、合成のものでもよい。

【0012】アミノ酸の具体例としては、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン等の中性アミノ酸(モノアミノモノカルボン酸)；アミノマロン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、 $\alpha$ -アミノアジピン酸、 $\alpha$ -アミノピメリン酸、等の酸性アミノ酸(モノアミノジカルボン酸)；リジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸(ジアミノモノカルボン酸)；フェニルアラニン、チロシン等の芳香族アミノ酸；システイン、シスチン、メチオニン等の含硫アミノ酸；セリン、スレオニン等のオキシアミノ酸；ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、ヒドロキシプロリン等の複素環を有するアミノ酸；アスパラギン、グルタミン、オキシプロリン、グ

リシルグリシン、グルタチオン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、アミノカプロン酸、ジアミノバレリン酸、シトルリン酸等を例示することができる。これらは単独で使用することもできるし、複数を組み合わせて使用することもできる。

【0013】本発明においては、かかるアミノ酸の中でも酸性アミノ酸を使用することが好ましく、とりわけアスパラギン酸又はグルタミン酸を単独、或いは混合して使用するのが好ましい。これらのアミノ酸の塩を形成するための陽イオンは、特に制限されない。例えば、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、一、二、三又は四級アルキルアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン及びスルホニウムイオン等を用いることができる。中でも、アンモニウムイオン又は一、二、三若しくは四級アルキルアンモニウムイオンを用いるのが好ましい。アルキルアンモニウムイオンを用いる場合のアルキル基の大きさは、溶媒への溶解性を考慮して選択することができる。通常は炭素数1~4のアルキル基を選択する。

【0014】これらの溶質は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、上記の溶質と上記以外の溶質を組み合わせて使用してもよい。本発明の化成液の溶質濃度は、0.001~30重量%の範囲内に設定するのが一般的であり、0.05~15重量%の範囲内に設定するのが好ましい。溶質濃度が0.001重量%未満であると、電気伝導率が足りないために金属酸化物皮膜の形成が不十分となり、また、溶質濃度が30重量%を越えて使用しても、経済的ではないばかりか、金属酸化物皮膜の性能には逆効果である。

【0015】本発明の化成液に用いられる主溶媒は、非水溶媒である。ここで、主溶媒とは、溶媒中の割合が50重量%以上であることを意味する。非水溶媒としては、アルコール性水酸基を有する溶媒及び非プロトン性有機溶媒が好ましく、これらの中、アルコール性水酸基を有する溶媒がより好ましい。

【0016】アルコール性水酸基を有する溶媒については、特に限定されるものではないが、脂肪族アルコールが好ましく、その具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノール等の一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1, 4-ジオール、ジエチレングリコール等の二価アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを挙げることができる。また、分子内にアルコール性水酸基以外の官能基を有する溶媒も、本発明の所期の効果を阻害しない限り使用することができる。例えば、2-メトキシエタノールやジエチレングリコールモノエチルエーテルのように、アルコキシ基を有する溶媒も使用することができる。

【0017】非プロトン性有機溶媒については、極性溶

媒又は非極性溶媒のいずれを使用してもよい。極性溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類；N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル類；トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート等のリン酸エステル類を例示することができる。

【0018】また非極性溶媒としては、ヘキサン、トルエン、シリコンオイル等を例示することができる。これらの溶媒は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて使用してもよい。本発明の化成液にとって特に好ましい溶媒は、エチレングリコール及びプロピレングリコールの単独或いは混合溶媒である。また溶媒として、50重量%未満、好ましくは30重量%未満の水を添加して用いることもできる。溶媒が水を含む場合の水の含有量は、好ましくは0.1~25重量%未満、より好ましくは0.1~20重量%未満である。

【0019】(金属酸化物皮膜の形成方法)本発明の化成液は、金属の陽極酸化に有効に利用することができる。従来から使用されている化成液では、金属に良好な性質を有する酸化物皮膜を形成することができなかったが、本発明の化成液を用いれば優れた酸化物皮膜を形成することができる。

【0020】即ち、本発明の化成液を用いて金属を陽極酸化すれば、従来の化成液を用いて陽極酸化した場合に比べて絶縁性が高い酸化物皮膜を形成することができる。また本発明の化成液を用いて陽極酸化すれば、従来の水溶液系化成液に比べて定電流化成に要する時間が短くて済むため高スループットで製造することができる。

【0021】更に、本発明の化成液を用いて酸化物皮膜を形成しておけば、その後の工程における高温処理によるヒロックの発生と成長を抑制することもできる。従って、本発明の化成液を用いれば耐電圧が高い酸化物皮膜を効率良く形成することができる。また、本発明の化成液を用いて形成される酸化物皮膜は、不純物遮断性皮膜、配線や基板の保護皮膜、防食皮膜、着色皮膜、吸湿性皮膜としても機能しうるものである。

【0022】いかなる理論にも拘泥するものではないが、このような本発明の優れた効果は分子内にアミノ基とカルボキシル基とを有するアミノ酸の作用によって化

成時に化成液中の溶質又は溶媒が酸化物皮膜の中に微量取り込まれることによって生じるものと考えられる。特に溶質又は溶媒を構成する炭素原子が酸化物皮膜に取り込まれることが、絶縁性、耐電圧及びヒロック抑制性を高めているものと考えられる。

【0023】本発明の化成液を用いて金属を陽極酸化する条件は、特に制限されない。陽極酸化時の温度は、化成液が安定に液体として存在する温度範囲に限定され、一般時に-20~150℃の範囲内であり、好ましくは10~100℃の範囲内である。陽極酸化時の電流及び電圧の制御方法は特に限定されず、金属表面に酸化物皮膜が形成される条件を適宜組み合わせることができる。通常は、予め定められた化成電圧(Vf)まで定電流で化成し、化成電圧に達した後にその電圧に一定時間保持して陽極酸化する。この際の電流密度は0.001~100mA/cm<sup>2</sup>の範囲内にし、好ましくは0.01~10mA/cm<sup>2</sup>の範囲内にする。また、Vfは通常2~200Vの範囲内に設定し、好ましくは5~150Vの範囲内にする。なお、化成電圧に至るまで直流電源の代わりにピーク電流値が一定の交流を使用し、化成電圧に達したところで直流電圧に切り替えて一定時間保持する方法を採用してもよい。

【0024】また、本発明の化成液を用いた陽極酸化は、金属の全体に亘って行ってもよいし、その一部のみに行ってもよい。金属の一部にのみ酸化物皮膜を形成する場合は、フォトレジスト等の方法によって予め陽極酸化すべき部分を選択しておく。本発明の化成液を用いて陽極酸化した金属は、更に酸化物皮膜の絶縁性を高めるために熱処理してもよい。例えば、200~500℃程度に加熱することによって絶縁性を高めることができる。

【0025】また、陽極酸化によって形成した酸化物皮膜以外の絶縁膜を形成することによって、更に絶縁性を強化してもよい。例えば、TFT素子においてはSiN膜やSiO<sub>2</sub>膜を形成することができる。これらの膜は200℃以上の高温で形成するが、このような高温下においても本発明の化成液で酸化物皮膜を形成している限りヒロックの発生は抑制される。

【0026】本発明の化成液を用いれば、金属を広く陽極酸化することができる。対象となる金属として、例えばアルミニウム又はアルミニウム合金を挙げることができる。アルミニウム合金の場合、アルミニウムと組み合わせる金属の種類と数は特に制限されない。従って、TFT素子や集積回路の配線に用いることができるアルミニウム又はアルミニウム合金は全て本発明の化成液によって有効に陽極酸化することができる。

【0027】純粋アルミニウムは比較的高活性でヒロックが発生しやすいことから、アルミニウム以外の元素を微量含有する合金が配線材料として好ましく使用される。例えば、アルミニウムにSc、Y、La、Pr、N

d、Gd、Dy、Ho、Er等の希土類元素を混合した合金（特開平8-250494号公報）が用いられる。本発明の化成液は、このような希土類元素を含むアルミニウム合金、好ましくはSc、Nd又はGdを含むアルミニウム合金、特に好ましくはNdを含むアルミニウム合金に対して好適に用いることができる。

【0028】例えば基板上にパターニングされた金属配線薄膜、特にSc、Nd、Gd等の希土類元素を含むアルミニウム合金をスパッタリングして得られた配線薄膜に対して好ましく適用することができる。アルミニウム合金中における希土類元素の含有量は特に制限されないが、一般に0.01~20重量%、好ましくは0.01~10重量%の範囲内である。

【0029】本発明の化成液は、上記合金以外に、Si、Cu、Pdを混合した合金、Ti、Ta、Zr、Hf、Nd、W、Mo等のバルブ金属を混合した合金（特開平8-286209号公報）等にも使用することができる。アルミニウムにこれらの元素を添加すると一般に電気抵抗が著しく増大する。このためこれらの元素の添加量は0.01~3%程度に止め、電気抵抗を通常 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、好ましくは $5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下にするのが一般的である。また、添加金属とアルミニウムとを混合した後に300~450℃程度に加熱することによって添加金属とアルミニウムとの金属間化合物として析出させたものについても、本発明の化成液を使用することができる。

【0030】本発明の化成液を用いた酸化物皮膜形成方法は、様々な技術分野において広く利用することができる。例えば、耐食性や耐候性を持たせることを目的として、航空機、船舶、車両、建築物等の構造材料、家庭用品、光学機器等に利用することができる。また、電氣的、電子的、磁氣的特性を持たせることを目的として、アルマイト電線、プリント配電基板、電解コンデンサー、磁気記録ディスク、スイッチング素子、湿度センサー等に利用することもできる。また、光、熱的特性を持たせることを目的として、太陽熱吸収板、反射板、多色アルマイト、感光性アルマイト、発光素子、蛍光素子、IC放熱板等に利用することもできる。また、特定の機械的性質を持たせることを目的として、潤滑アルマイト、硬質アルマイト、スピーカー振動板等に利用することもできる。更に、印刷、装飾、デザイン上の特徴を持たせることを目的として、PS印刷板、ネームプレート、装飾パネル、転写ドラム等に利用することもできる。その他に、触媒、調湿アルマイト、吸着剤、イオン選択透過膜、透過膜に利用することもできる。

【0031】本発明の化成液を用いた酸化物皮膜形成方法は、TFT素子や集積回路の配線のように酸化物皮膜に高い絶縁性が要求される場合に特に有用である。中でも液晶表示素子に用いられるTFT素子のゲート配線の絶縁膜形成に利用すれば極めて効果的である。現在実用

化されているTFT素子には、ゲート配線の積層順序により、図1に示すボトムゲート型と、図2に示すトップゲート型の二種類がある。本発明はいずれの構造のTFT素子にも利用しうるが、陽極酸化を行うためにボトムゲート型により有効に適用される。

【0032】図1に示すボトムゲート型TFT素子を製造するには、まず通常無アルカリガラスでできた基板1上にゲート配線（ゲート電極）2をスパッタリング法で堆積しパターニングする。このとき堆積するゲート配線が、次の工程で陽極酸化する金属になる。従って本発明では、通常は純粋アルミニウム、又は上記の希土類金属含有金属、バルブ金属、Si、Cu、Pd等を微量含有するアルミニウム合金をゲート配線として堆積する。その後、本発明の化成液を用いて陽極酸化することによって、ゲート電極2の表面に絶縁性に優れた酸化物皮膜3を形成し、必要に応じて熱処理を行って酸化物皮膜の絶縁性を高める。更にゲート電極と半導体層との間の絶縁性を高める必要があるときには、CVD法によってSiN膜を堆積し、ゲート絶縁膜4を形成する。このとき酸化物皮膜3の熱処理やCVDによる高温下でも、ゲート配線を本発明の化成液を使用しているため、ヒロックの発生及び成長は抑制される。ゲート絶縁膜4の上には更に半導体層5を形成する。半導体層には従来より450℃以上で熱処理した非晶質又は多結晶のシリコン膜が用いられてきたが、最近では、350℃以下の低温で熱処理した多結晶シリコン膜が開発されており、将来は300℃程度まで熱処理が低下する見込みである。最後に、半導体層5の上にソース電極6及びドレイン電極7を形成することによってTFT素子を製造することができる。また、本発明の化成液を使用して形成される酸化物皮膜の上に電極を設け、二端子型非線形素子とすることもできる。

#### 【0033】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、以下の実施例に示す成分、割合、操作手順等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の実施例に示す具体例に制限されるものではない。

【0034】（実施例1）ガラス基板上に厚さ約400nmの合金薄膜（90重量%Al、10重量%Nd）をスパッタリング法により堆積した。この薄膜を表1に記載される各化成液中にて電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で100Vまで定電流化成し、その後約2時間定電圧化成することによって、酸化物皮膜を形成した。更に、窒素雰囲気下にて300℃で熱処理を行なって皮膜を安定化させた。その後、スパッタリング法によりAlを約400nm堆積して電極薄膜を形成し、1mmφのパターンを有するMIM型素子を作成した。

【0035】このMIM型素子の合金薄膜をグラウンドとし、Al薄膜を作用電極として、0Vから1V刻みで

電圧を印加して漏れ電流を測定した。両電極間に100 mA以上の電流が流れた電圧を耐電圧として記録した。

\* 各酸化物皮膜にヒロックは殆ど認められなかった。

【0036】

結果を表1に示す。なお、顕微鏡観察を行ったところ、\*

【表1】

表 1

	化 成 液		耐 電 圧 (V)
	溶 質	溶 媒	
本発明1	アスバラギン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	103. - 120
本発明2	グルタミン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	108. - 128
比較例1	酒石酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	87. - 102
比較例2	酒石酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝1：1	78. - 79
比較例3	酒石酸アンモニウム	水	72. - 75
比較例4	ホウ酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	87. - 81
比較例5	リン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	88. - 93
比較例6	アジピン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	89. - 88
比較例7	マロン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	89. - 90
比較例8	マレイン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	78. - 82
比較例9	安息香酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	65. - 71
比較例10	タングステン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	90. - 98
比較例11	モリブデン酸アンモニウム	エチレングリコール：水＝89：10	62. - 84

(注) 化成液の溶質濃度は全て1重量％である。  
化成液の溶媒比は全て重量％である。

【0037】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の化成液を用いた場合は、従来の化成液を用いた場合に比べて、形成される陽極酸化物皮膜の絶縁性が高い。また、本発明の化成液を用いて形成した酸化物皮膜は、その後の高温処理においてもヒロックの成長を阻止することができる。即ち、本発明の化成液を用いれば、絶縁性が高くヒロックを有効に抑制しうる酸化物皮膜を製造することができる。本発明の化成液は、金属、特にアルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化が必要とされる製品及び部品に広く利用することが可能である。特にTF T素子のゲート配線の絶縁膜形成に利用すれば、SiN絶縁膜を不要又は薄くすることができる上、素子の信頼性も高めることができる。また、集積回路の配線に利用※

※した場合も、絶縁耐圧を高くすることができるため信頼性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

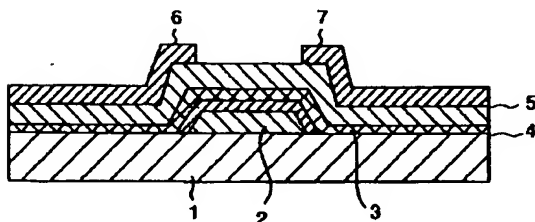
【図1】ボトムゲート型TF T素子の断面図である。

30 【図2】トップゲート型TF T素子の断面図である。

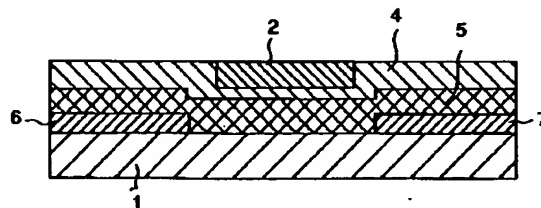
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 酸化物皮膜
- 4 ゲート絶縁膜
- 5 半導体層
- 6 ソース電極
- 7 ドレイン電極

【図1】



【図2】





フロントページの続き

(72)発明者 鷹羽 寛

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5F033 GG04 HH08 HH09 HH10 PP15  
QQ89 RR03 SS26 VV06 VV15  
XX16